



## بررسی تغییرات عناصر اصلی، جزئی و نادر خاکی در کانسار بنتونیت اسفزار شرق بیرجند، استان خراسان جنوبی

غلامرضا شجاع یامی<sup>۱</sup>، خسرو ابراهیمی<sup>۱\*</sup>، محمدحسین زرین کوب<sup>۲</sup>

۱- گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

۲- گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند

(دریافت مقاله: ۹۶/۱۱/۲۸، نسخه نهایی: ۹۷/۳/۳۰)

**چکیده:** کانسار بنتونیت اسفزار در ۵۰ کیلومتری شرق بیرجند در استان خراسان جنوبی و در مرز شرقی پهنه لوت قرار دارد. این کانسار به دلیل لایه‌ای بودن، حضور ژئوپس و گستردگی در پیرامون منطقه مورد بررسی، از نوع درونزایی است. بررسی سنگ‌نگاری و شیمی سنگ‌های میزبان نمونه‌های بنتونیتی نشان می‌دهد که این سنگ‌ها، داسیت و تراکی آندزیت هستند. کانی‌شناسی به روش پراش پرتوی X (XRD) ترکیب کانی‌های رسی منطقه را از نوع مونتوریلونیت سدیمی و کلسیم سدیمی همراه با پلاژیوکلاز، کریستوبالیت، ژئپس، مسکوویت، میکروکلین و کوارتز نشان می‌دهد. نمودارهای کاهیدگی-افزودگی بنتونیت‌ها نسبت به سنگ‌های آتشفشانی میزبان نشان‌دهنده تهی‌شدگی قابل توجه پتاسیم و آلومینیم و تهی‌شدگی جزئی سدیم و کلسیم، همچنین افزودگی قابل توجه سیلیس و منیزیم و افزودگی جزئی آهن، تیتانیوم و گوگرد است. مقدار عناصر سنگ دوست بزرگ یون از جمله روبیدیم، سزیم و باریم مانند پتاسیم در بنتونیت پایین است. استرانسیم از آنجا که می‌تواند جایگزین کلسیم شود غنی‌شدگی نمایانی را نشان می‌دهد. عناصری مانند مس، نیکل، کروم، وانادیوم و تیتانیوم به دلیل جذب سطحی مونتوریلونیت افزایش یافته‌اند و از میان این عناصر، وانادیوم بیشترین غنی‌شدگی را دارد. عناصر خاکی نادر در نمونه‌های بنتونیتی روندی مشابه سنگ میزبان دارند، و تهی‌شدگی عناصر خاکی نادر سبک بیشتر از عناصر سنگین است. به نظر می‌رسد که مواد اولیه یا شیشه آتشفشانی در محیط آبی قرار گرفته و بین آب سرد و شیشه داغ واکنش شدیدی رخ داده که منجر به سرد شدن سریع شیشه آتشفشانی و در نتیجه خلل و فرج در آن شده است. بعضی عناصر شیمیایی مانند کلسیم، آلومینیم و قلیایی‌ها از آن شسته شده‌اند. بدین ترتیب، شیشه آتشفشانی دگرسان شده و بنتونیت از بازتوزیع Mg و Fe و دریافت Mg از آب دریاچه شکل گرفته است همچنین بازتوزیع Si سبب ته‌نشینی سیلیس بی شکل و کریستوبالیت شده است.

**واژه‌های کلیدی:** بنتونیت؛ مونتوریلونیت؛ درونزایی؛ داسیت؛ تراکی آندزیت.

### مقدمه

بنتونیت‌ها براساس نوع کانی‌های تشکیل‌دهنده و ویژگی‌های فیزیکی به دو گروه سدیمی و کلسیمی تقسیم می‌شوند. بنتونیت‌های سدیمی معمولاً به صورت لایه‌ای و در گستره وسیع به وجود می‌آیند. این کانسارها مانند کانسارهای وایومینگ و مونتانا در آمریکا [۱]، در اثر فرایندهای درونزایی

تشکیل می‌شوند، ولی بنتونیت‌های کلسیمی مانند بنتونیت‌های ایتالیا، یونان، ترکیه و خاورمیانه [۲] بیشتر به صورت توده‌های معدنی متوسط تا کوچک مقیاس نامنظم و یا عدسی شکل هستند. این کانسارها هم به صورت درونزایی و هم در اثر دگرسانی گرمابی و دگرسانی ثانویه شکل می‌گیرند. چگونگی رخداد دگرسانی و تشکیل بنتونیت‌ها عبارت است از: الف)

\*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۳۱۵۲۷۸۴، نمابر: ۰۵۱۳۸۷۹۶۴۱۶، پست الکترونیکی: Khebrahimi@um.ac.ir

شده‌اند، از نظر شیمیایی و کانی‌شناسی و نقش تغییرات عناصر اصلی، جزئی و خاکی نادر در کانی‌سازی آنها بررسی شده‌اند.

#### زمین‌شناسی

منطقه اسفزار در گستره نقشه زمین‌شناسی ۰۰۰ ۰۰ ۱:۱ سریشه [۹] و در شرق پهنه لوت واقع است (شکل ۱). در این منطقه، سنگ‌های رسوبی آواری شامل کنگلومرای پلیوسن-کواترنری، ماسه سنگ و شیل پالئوسن-اؤسن، سنگ‌های آذرآواری شامل توف، برش و ایگنمبریت اؤسن-الیگوسن به همراه گدازه‌های اسیدی الیگومیوسن و گدازه‌های حدواسط میوسن-پلیوسن رخنمون دارند (شکل ۲). قدیمی‌ترین واحد سنگی منطقه، تناوب شیل و توف‌های ماسه‌ای پالئوسن-اؤسن ( $PE^{shs}$ ) است که در جنوب غربی و غرب نقشه رخنمون دارند. توف‌های برشی و ایگنمبریت ( $EO^{ig}$ ) در شمال منطقه بصورت هم شیب بر توف‌های اؤسن-الیگوسن ( $EO^l$ ) قرار دارند. تناوبی از توف و مارن‌های ماسه‌ای زرد تا قهوه‌ای روشن اؤسن-الیگوسن ( $EO^{tm}$ ) در شمال شرق و شرق منطقه گسترش دارند. در شمال غربی نقشه گدازه‌های داسیتی الیگو-میوسن ( $OM^{da}$ ) بصورت گنبدی بر لایه‌های رسوبی پالئوسن-اؤسن و گدازه‌های پیروکسن آندزیت تا آندزیتی میوسن-پلیوسن ( $MPL^{an}$ ) بر توف‌های اسیدی و لایه‌های بنتونیتی اؤسن در مرکز و شرق منطقه پهن شده‌اند. جدیدترین واحد سنگی منطقه کنگلومرای پلیوسن - کواترنر ( $PLQ^{cg}$ ) است که بصورت افقی بر سایر واحدهای سنگی در مرکز، شرق و جنوب منطقه گسترش دارد. منطقه مورد بررسی تحت تأثیر عملکرد گسل برشی اسفزار با راستای کلی  $N30^{\circ}-40^{\circ}W$  با سازوکار راستگرد قرار دارد که سبب گسیختگی واحدهای سنگی و تسهیل عبور محلول‌های گرمایی و در نتیجه دگرسانی دوباره توف‌ها و کانی‌سازی سیلیس بی‌شکل و منگنز در پهنه گسلی شده است.

#### روش بررسی

پس از جمع‌آوری اطلاعات و بررسی کارهای پیشین انجام شده در منطقه و پیرامون آن، برداشت‌های صحرایی و نمونه‌برداری-های لازم انجام شد. ۱۹ نمونه سنگی جهت تهیه مقطع نازک و بررسی سنگ‌نگاری، ۳ نمونه برای بررسی کانی‌شناسی به روش پراش پرتوی X ( $XRD$ )، ۵ نمونه برای تعیین اکسیدهای اصلی به روش طیف‌سنجی فلئورسانس پرتوی X ( $XRF$ ) و تجزیه عناصرنادر و خاکی نادر به روش طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) جمع‌آوری شد. مقاطع

دگرسانی در جای شیشه آتشفشانی در محیط‌های آبی، ب) دگرسانی گرمایی شیشه آتشفشانی، پ) دگرسانی ثانویه در آخرین مراحل دگرسانی مواد آذرین (واکنش بخار و گازها با مواد آذرین) [۳].

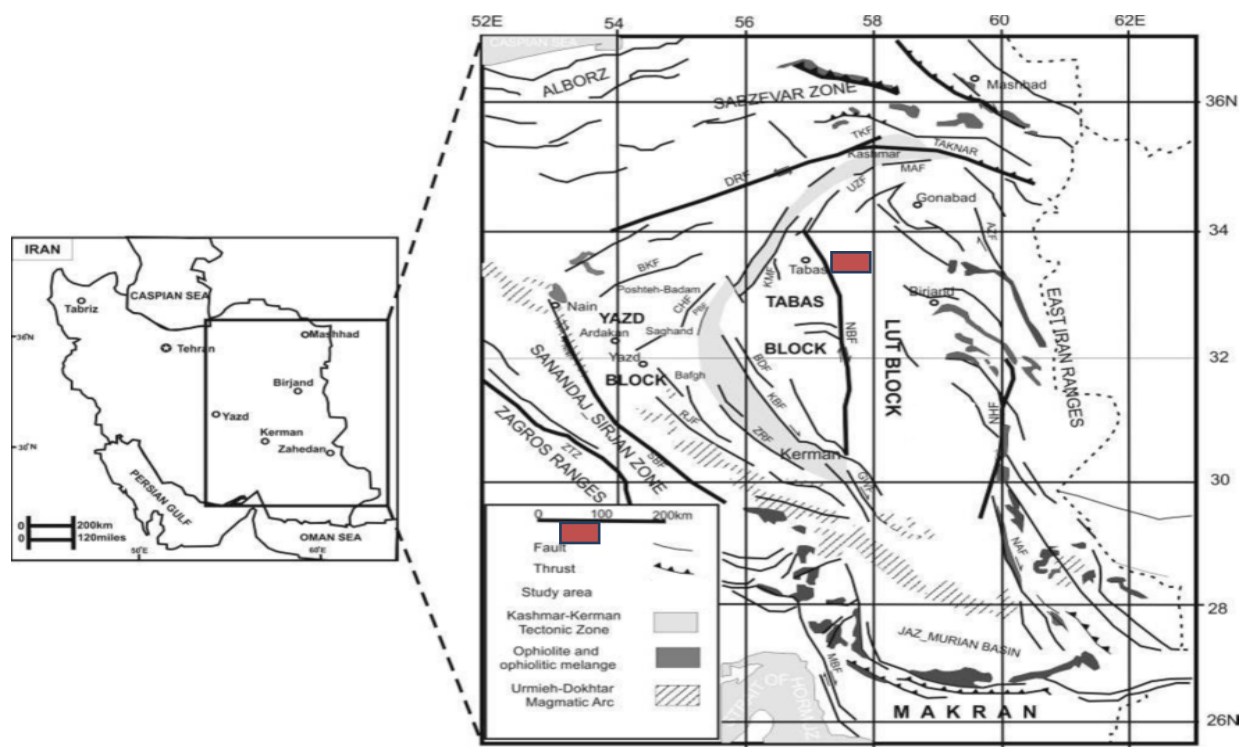
به طور کلی، بنتونیت از دگرسانی خاکستر شیشه‌ای و توف شکل می‌گیرد. این فرایند توسط مقدار  $Al$  و  $Mg$  کنترل می‌شود و بوسیله واکنش شیمیایی به وجود می‌آید. این واکنش بر حرکت عناصر از شیشه دگرسان شده به بنتونیت و برعکس اثر می‌گذارد. تغییر مواد شیشه‌ای به اسمکتیت از راه آبپوشی رخ می‌دهد. زئولیت، چندشکلی‌های سیلیس و یون‌های فلزای فرآورده‌های ثانویه این واکنش دگرسانی هستند. رفتار کلیایی‌ها در شکل‌گیری بنتونیت مؤثر است. کمبود کلیایی‌ها و فعالیت بالای  $Mg$  شکل‌گیری بنتونیت را تسهیل می‌کند. وقتی شستشو مؤثر نباشد زئولیت نیز از ژل‌های اولیه به وجود می‌آید. شرق ایران و به ویژه پهنه لوت به دلیل داشتن موقعیت‌های زمین‌ساختی مختلف در زمان‌های گذشته، دارای حجم عظیم فعالیت ماگمایی ترشیری با ویژگی‌های زمین‌شیمیایی مختلف است. این امر سبب شده است تا پهنه لوت توانایی بسیار مناسبی برای انواع کانی‌سازی فلزی و غیرفلزی از جمله نهشته-های کائولینیتی [۴] و بنتونیتی [۵-۷] داشته باشد. بنابراین، درک هرچه بهتر زمین‌شیمی و خاستگاه ماگما در توده‌های وابسته به کانی‌سازی، گامی مهم برای اکتشاف کانسارهای مختلف در شرق ایران است [۸].

در منطقه اسفزار، توف‌های اسیدی به همراه گدازه‌های حدواسط حضور دارند. در توالی این سنگ‌ها، لایه‌هایی از بنتونیت وجود دارند که یک ذخیره بنتونیتی در این منطقه بوجود آورده‌اند. کانی‌سازی بنتونیت در اثر فرایندهای درون‌زایی رخ داده و به شکل لایه‌ای است. تعداد ۱۰ لایه به رنگ‌های سبز و سفید در معدن بنتونیت اسفزار قابل مشاهده است؛ به نظر می‌رسد که لایه‌های بیشتری نیز در عمق وجود دارد. ضخامت آنها از ۲۰ سانتی‌متر تا ۱/۵ متر متفاوت است. این لایه‌ها در پیرامون منطقه اسفزار به سمت غرب و شمال غربی گسترش نسبتاً وسیعی دارند و به طور عمده در زیر گدازه‌های آتشفشانی میوسن و رسوبات آبرفتی قرار دارند.

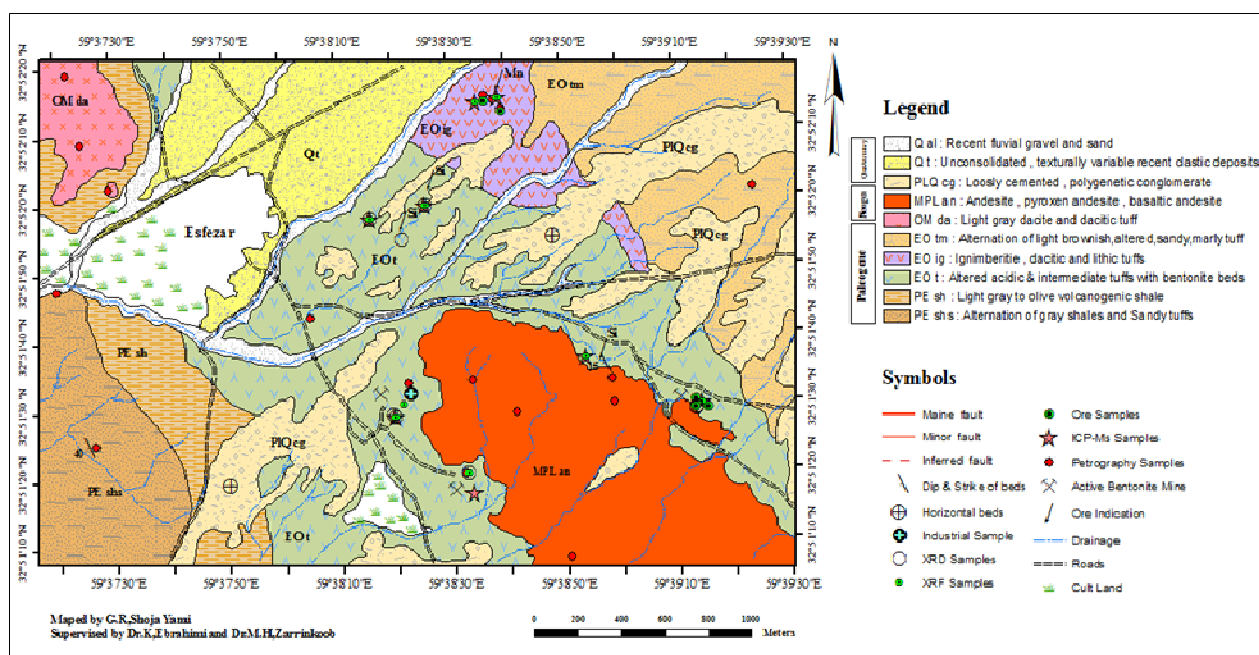
در این پژوهش، بنتونیت‌های منطقه اسفزار و سنگ‌های آتشفشانی میزبان که معادل مواد اولیه بنتونیت‌ها در نظر گرفته

برای تعبیر و تفسیر نتایج تجزیه و ترسیم نمودارها از نرم افزار های GCD.Kit و Excel استفاده شد و نقشه زمین-شناسی منطقه به کمک نرم افزار Arc GIS رسم شد.

نازک در دانشگاه فردوسی مشهد تهیه شدند، نمونه‌ها برای XRD و ICP-MS به آزمایشگاه زرازا در تهران ارسال گردید.



شکل ۱ پهنه لوت در خردقاره ایران مرکزی و جایگاه منطقه مورد بررسی در آن.



شکل ۲ نقشه زمین شناسی منطقه اسفزار در شرق بیرجند.

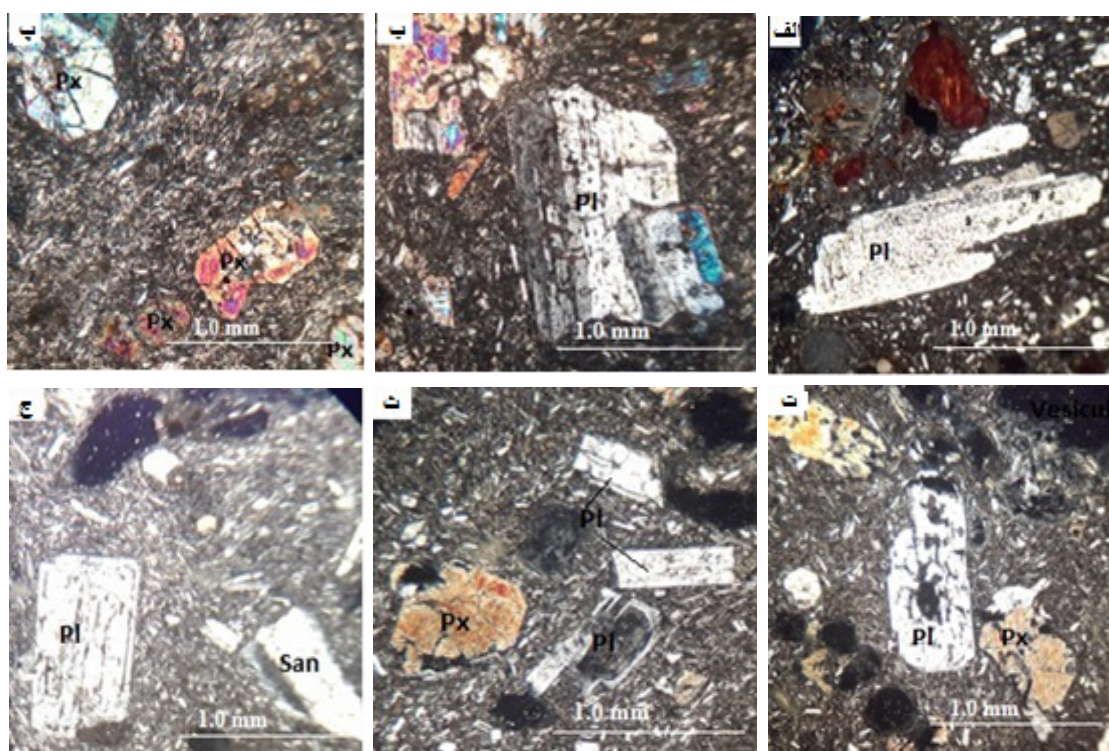
## سنگ‌نگاری

واحدهای گدازه‌ای منطقه شامل پیروکسن آندزیت، تراکی آندزیت و داسیت، واحدهای آذرآواری شامل ایگنمبریت، توف خرده سنگی و توف اسیدی و واحدهای آواری شامل ماسه سنگ و کنگلومرا هستند که ویژگی‌های سنگ‌نگاری آنها به شرح زیر است:

**آندزیت‌ها:** این سنگ‌ها دارای بافت پورفیری با زمینه ریزسنگی، ویتروفری، حفره‌ای و خال خال هستند. درشت بلورها شامل پلاژیوکلاز، کلینوپیروکسن، هورنبلند و بیوتیت هستند. بیشترین درشت بلور را پلاژیوکلازهای الیگوکلاز تا آندزین تشکیل می‌دهند که حجم آنها حدود ۵۰ تا ۶۰ درصد است. اندازه این کانی‌ها از ۰/۱ تا ۵ میلی متر متغیر است و دارای منطقه‌بندی، بافت غربالی هستند و گاهی در بخش مرکزی به کانی‌های رسی و کربنات تجزیه شده‌اند. وجود بافت غربالی نشان‌دهنده کاهش ناگهانی فشار یا افزایش دماست؛ بافت غربالی درشت در اثر کاهش فشار و بافت غربالی ریز در اثر افزایش دما بوجود می‌آید [۱۰]. کلینوپیروکسن حدود ۲۵-۳۰ درصد حجم درشت بلورها را اشغال کرده است و اندازه آنها تا ۳ میلی متر می‌رسد. از ویژگی‌های پیروکسن‌ها، لبه واجبی، بافت

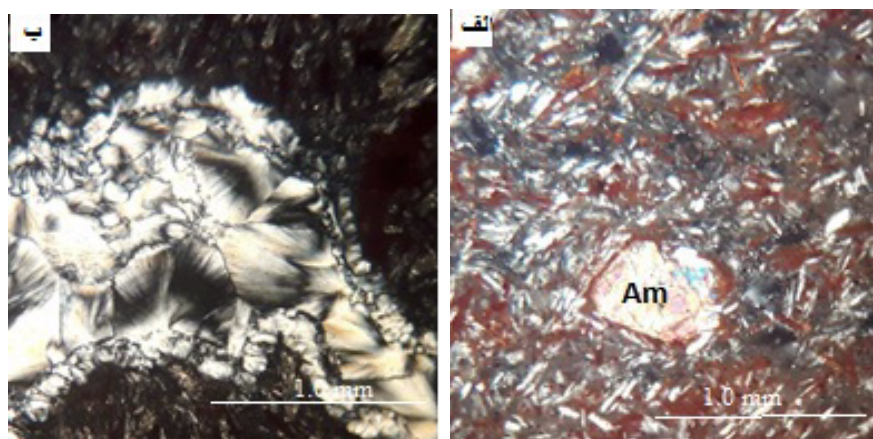
غربالی و منطقه‌بندی است. منطقه‌بندی در اثر تغییر ناگهانی فشار، دما و ترکیب ماگما ایجاد می‌شود [۱۱]. مقدار هورنبلند و بیوتیت در این سنگ‌ها حدود ۵ تا ۷ درصد است. بعضی از هورنبلندها دارای لبه سوخته و بعضی دارای منطقه‌بندی هستند. وجود بلورهای درشت آمفیبول دلیل بر این است که ماگما آبدار و در منطقه کمان ماگمایی بوده است [۱۲]. لبه سوخته به دلیل کند بودن سرعت صعود ماگماست [۱۳]. وجود مقادیری سانیدین سبب تمایل سنگ به تراکی آندزیت شده است (شکل ۳).

**داسیت:** این سنگ دارای بافت پورفیری، ویتروفری و حفره‌ای است. گاهی حفره‌ای سنگ توسط ژئولیت پر شده‌اند. درشت بلورها شامل پلاژیوکلاز و کوارتز هستند. پلاژیوکلازها حدود ۳۰ درصد حجم درشت بلورها را در بر گرفته‌اند و دارای بافت غربالی و گاهی منطقه‌بندی هستند. این کانی‌ها بیشتر از نوع آلبیت تا الیگوکلاز هستند. مقدار کوارتز حدود ۲۵ تا ۳۰ درصد حجم درشت بلورهاست و دارای خوردگی خلیجی، لبه گرد و شکستگی است. آمفیبول و بیوتیت نیز در این سنگ‌ها یافت می‌شوند (شکل ۴).



**شکل ۳** تصاویر سنگ‌نگاری گدازه‌های آندزیتی منطقه اسفزار الف: بلور درشت پلاژیوکلاز با بافت غربالی ب: بلورهای پلاژیوکلاز با بافت غربالی و حاشیه خلیجی و تجزیه به کانی‌های رسی پ: حاشیه واجبی، خلیجی و شکستگی در بلورهای پیروکسن ت: حاشیه واجبی و بافت غربالی در بلورهای پیروکسن و پلاژیوکلاز ث: منطقه بندی و بافت غربالی در بلورهای پلاژیوکلاز و حاشیه خلیجی و شکستگی در پیروکسن ج: بلور سانیدین و بافت غربالی در پلاژیوکلاز - نور همه تصویرها در نور متقاطع (XPL) است.



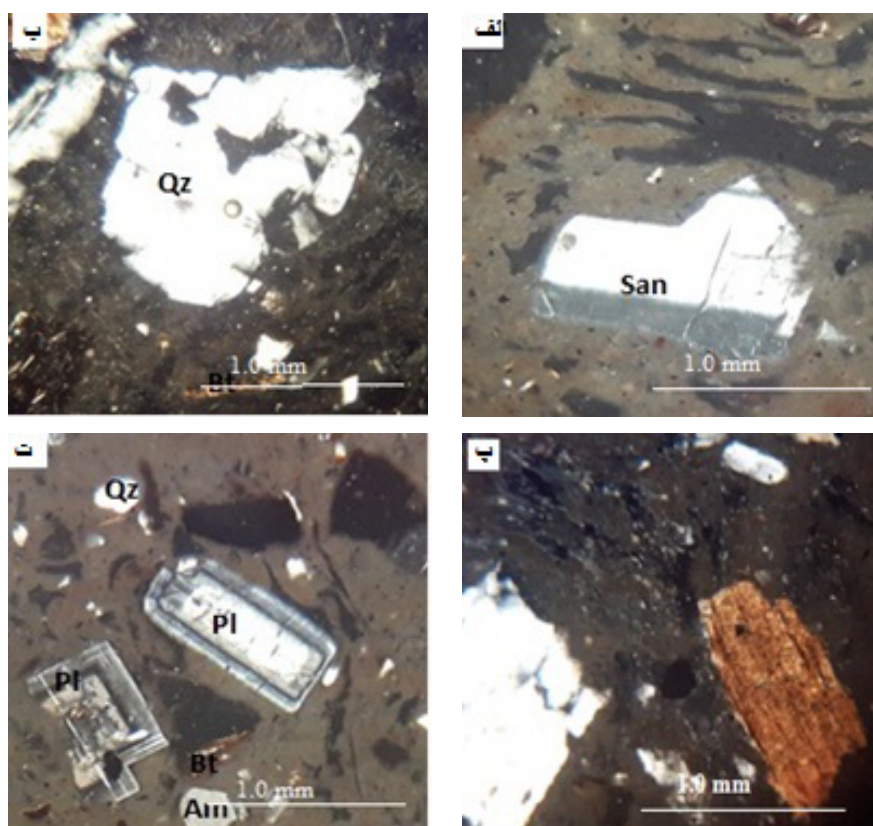


شکل ۴ تصاویری از گدازه‌های داسیتی منطقه اسفزار: الف) لبه واجذبی و خلیجی آمفیبول و ب) پرشدگی حفره سنگ توسط ژئولیت. همه تصویرها در نور قطبیده متقاطع (XPL) ثبت شده‌اند.

درشت بلورها را شامل می‌شود و دارای شکستگی، خوردگی و لبه خلیجی است.

سانیدین ترکیب سنگ را به سمت قلیایی می‌برد. اندکی بیوتیت و هورنبلند در سنگ وجود دارند. زمینه شیشه‌ای جریان‌ی به خوبی در سنگ قابل مشاهده است (شکل ۵).

**ایگنمبریت:** این سنگ‌ها دارای بافت پورفیری با زمینه شیشه‌ای جریان‌ی‌اند. درشت بلورها شامل پلاژیوکلاز، کوارتز، سانیدین، بیوتیت و آمفیبول هستند. پلاژیوکلازها دارای بافت غربالی و منطقه‌بندی هستند. اندازه این کانی‌ها تا ۵ میلیمتر می‌رسد و حجم آنها حدود ۳۰ درصد است. کوارتز حدود ۲۵ درصد



شکل ۵ تصاویری از ایگنمبریت‌های منطقه اسفزار: الف) بلور سانیدین در خمیره شیشه‌ای جریان‌ی، ب) بلور کوارتز با شکستگی و لبه خلیجی، پ) بلورهای کوارتز و بیوتیت در زمینه جریان‌ی و ت) منطقه بندی و بافت خلیجی در بلورهای پلاژیوکلاز. همه تصویرها در نور قطبیده متقاطع (XPL) ثبت شده‌اند.

## بحث

بررسی ترکیب شیمیایی سنگ میزبان باتوجه نمودار Nb/Y نسبت به  $Zr/TiO_2 \times 0.0001$  بر اساس مقدار عناصر غیر متحرک [۱۴]، نشان می‌دهد که ترکیب سنگ اولیه در گستره ریولیت- داسیت تا تراکی آندزیت قرار دارد. قرارگرفتن نمونه‌های بنتونیتی در کنار سنگ میزبان در این نمودار یکسان بودن خاستگاه نمونه‌های مورد بررسی و سنگ میزبان تأیید می‌کند (شکل ۶).

## بررسی‌های کانی‌شناسی

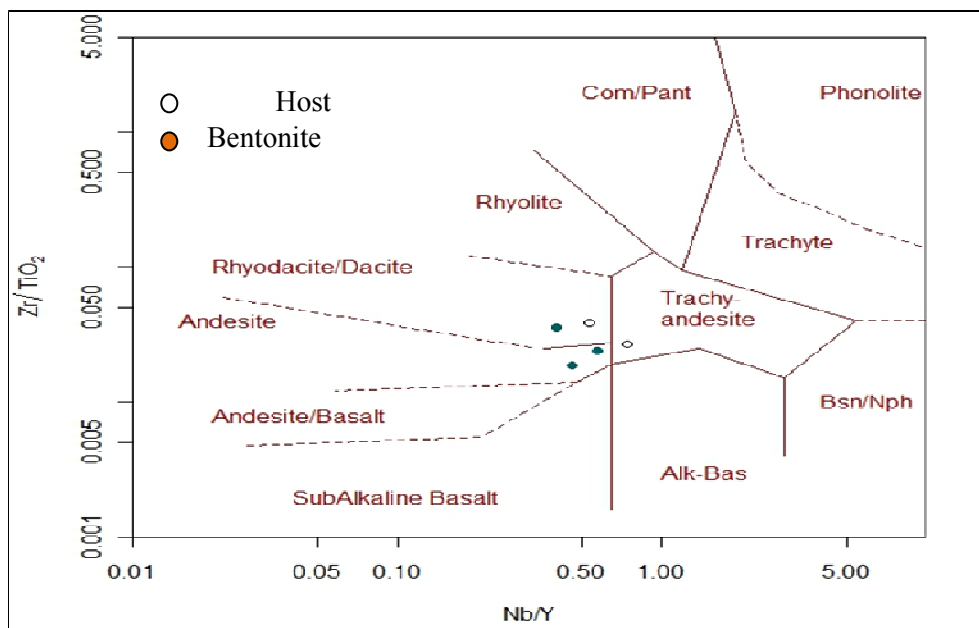
با توجه به اینکه کانی‌های رسی بسیار ریز هستند و با میکروسکپ‌های معمولی قابل شناسایی نیستند، آنها را با روش XRD آنها را شناسایی می‌کنند. تعداد ۳ نمونه بنتونیت از سه گستره مختلف (با مختصات بیان شده در جدول‌های ۱ و ۲) برای این منظور برداشت شدند که نتایج مشابهی داشتند و همبری کانی‌های موجود در آنها شامل: مونتموریلونیت، پلاژیوکلاز، کوارتز، کریستوبالیت، میکروکلین و مسکویت است (شکل ۷).

## تغییرات عناصر اصلی در کانی‌سازی بنتونیت

برای نمایش تحرک عناصر طی دگرسانی از نمودارهای کاهیدگی - افزودگی استفاده می‌شود. در این نمودارها، کاهیدگی یا افزودگی نسبت به سنگ میزبان دگرسان نشده

سنجیده می‌شود. به منظور بررسی تغییرات عناصر اصلی در فرایند بنتونیت‌زایی، عناصر اصلی بنتونیت‌ها را با مقادیر این عناصر در سنگ آتشفشانی میزبان مقایسه کرده و نمودار کاهیدگی و افزودگی آنها را بر اساس مقایسه مقدار میانگین هر عنصر اصلی در نمونه‌های بنتونیتی با مقدار میانگین همان عنصر در نمونه‌های سنگی رسم کردیم (شکل ۸).

آهن و تیتانیوم که اغلب غیر متحرک هستند، در نمونه‌های بنتونیتی نسبت به سنگ مقدار غنی‌شدگی اندکی دارند. پتاسیم معمولاً در دمای بالا به راحتی از محیط خارج می‌شود و در اینجا میزان پتاسیم در سنگ میزبان بیشتر است. به نظر می‌رسد که پتاسیم در دمای بالا و در اثر واکنش آب دریاچه با مواد اولیه که احتمالاً هم ترکیب با سنگ میزبان بوده‌اند، از محیط خارج شده است. همچنین هنگام دگرسانی سنگ یا خاکستر اولیه، عناصری مانند کلسیم و منیزیم آزاد شده از کانی‌های اولیه وارد ساختار بنتونیت شده‌اند ولی پتاسیم در این کانی‌ها جایگاهی ندارد. رفتار  $SiO_2$  و  $CaO$  به ترکیب سنگ اولیه وابسته است. در بنتونیت‌هایی که از سنگ اولیه اسیدی تشکیل می‌شوند، مقدار  $SiO_2$  کاهش بسیاری دارد و در مقابل،  $Ca$  افزایش می‌یابد در حالی که در سنگ‌های حدواسط  $SiO_2$  تقریباً غیرمتحرک محسوب می‌شود و مقدار  $CaO$  کاهش می‌یابد [۱۵]. چنان که در شکل ۸ دیده می‌شود، این امر رخ داده است.



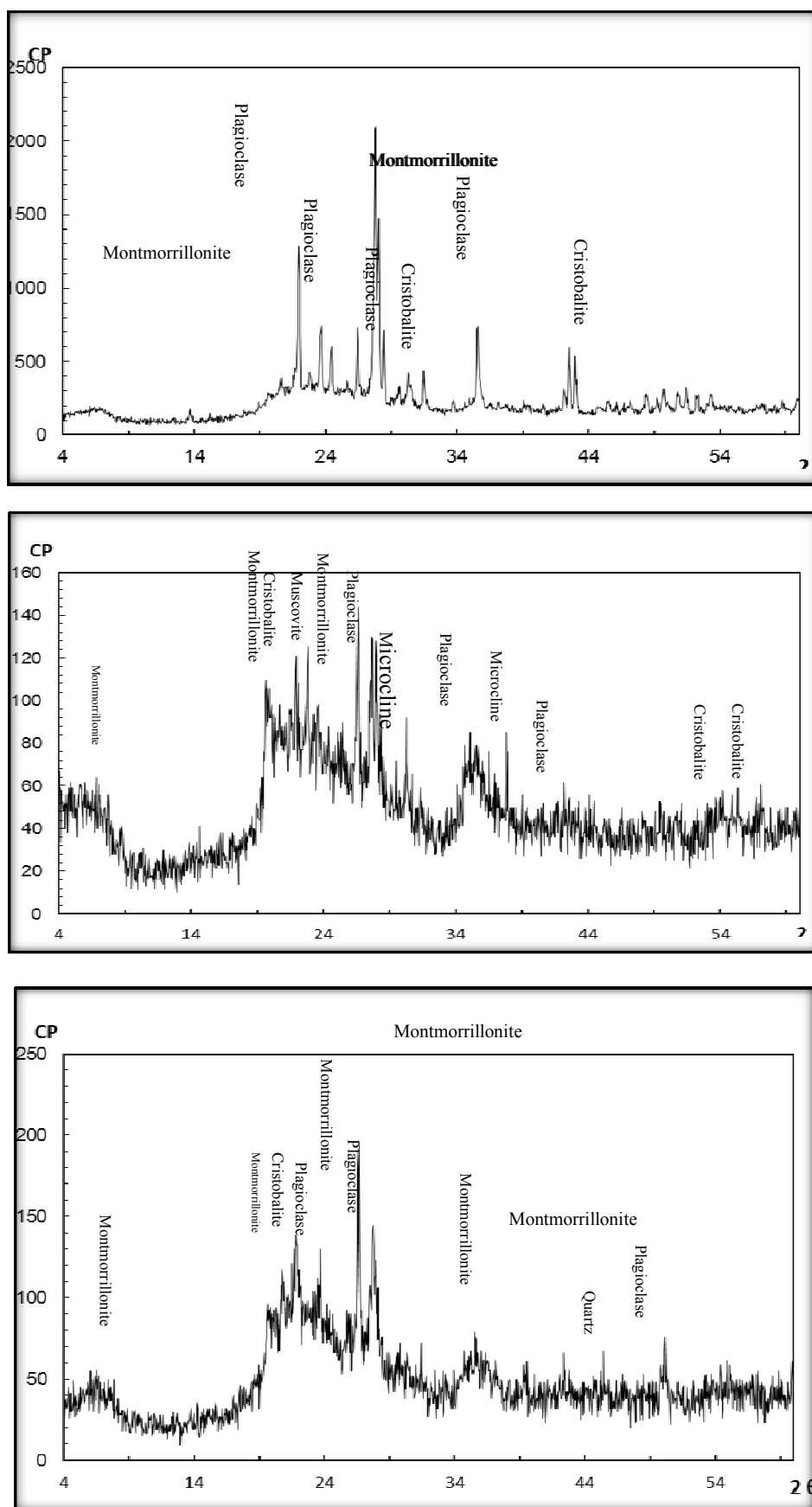
شکل ۶ جایگاه نمونه‌های بنتونیت و سنگ میزبان در نمودار Nb/Y-Zr/TiO<sub>2</sub> [۱۴].

جدول ۱ نتایج تجزیه XRF عناصر اصلی نمونه‌های منطقه اسفزار بر حسب درصد وزنی به تفکیک نمونه‌های سنگ میزبان و نمونه‌های رسی.

نمونه اکسیدها	نمونه های سنگ آتشفشانی		نمونه های بنتونیتی		
	E.01	E.02	E.05	E.07	E.08
SiO <sub>2</sub>	۶۹.۰۵	۷۰.۸۴	۶۹.۲۳	۷۱.۷۲	۷۵.۵۲
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۵.۱۳	۱۴.۲۳	۱۲.۳۲	۱۰.۰۷	۸.۱۵
CaO	۲.۱۸	۱.۹۲	۳.۴۱	۱.۶۲	۰.۷۷
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲.۷۹	۲.۵۴	۲.۰۶	۳.۷۴	۲.۸۶
K <sub>2</sub> O	۳.۹۱	۳.۷۳	۰.۶۹	۰.۴۹	۰.۸۱
MgO	۰.۴۲	۰.۳۴	۰.۸۲	۱.۶۵	۱.۱۱
MnO	< ۰.۰۵	< ۰.۰۵	۰.۰۵	۰.۰۸	< ۰.۰۵
Na <sub>2</sub> O	۳.۸۵	۳.۶۸	۲.۸۳	۱.۵۹	۲.۶۲
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰.۱۱	۰.۰۹	۰.۱	۰.۱۲	۰.۰۵
SO <sub>3</sub>	< ۰.۰۵	۰.۰۵	۰.۲	۰.۰۷	۰.۳۳
TiO <sub>2</sub>	۰.۳۳	۰.۳	۰.۴۹	۰.۵۸	۰.۲۴
مجموع (%)	۹۷.۸۱	۹۷.۷۶	۹۲.۲	۹۱.۷۳	۹۲.۴۹
افت گرمایی (LOI)	۲.۲۴	۲.۲۹	۷.۸۲	۸.۲۲	۷.۴۹
مختصات نمونه	X	۷۴۷۲۹۷	۷۴۷۳۹۴	۷۴۶۹۳۰	۷۴۷۲۶۶
	Y	۳۶۴۰۰۳۶	۳۶۴۰۰۵۸	۳۶۳۹۵۰۶	۳۶۳۸۶۲۲

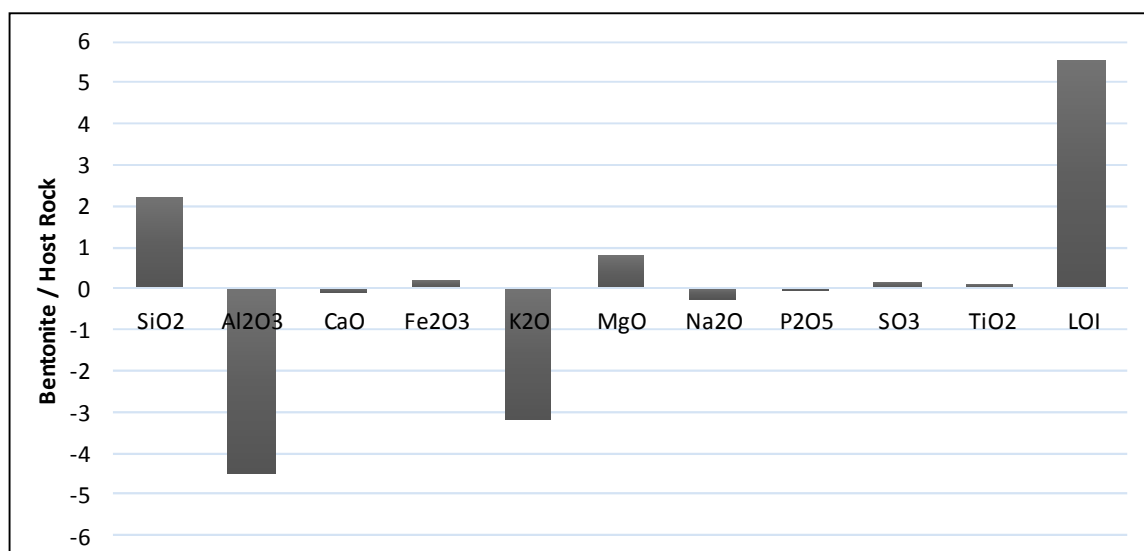
جدول ۲ مقدار عناصر جزئی و عناصر خاکی نادر در نمونه‌های مورد بررسی به دست آمده توسط تجزیه ICP-MS.

نمونه		E.01	E.02	E.05	E.07	E.08
REE						
( ppm )						
La		۳۵	۴۲	۱۹	۱۳	۲۰
Ce		۷۱	۷۵	۳۷	۲۵	۳۰
Pr		۷,۰۸	۷,۷۶	۳,۹	۳,۲۳	۴,۲۳
Nd		۲۵,۴	۲۶,۹	۱۴,۱	۱۲,۴	۱۴,۵
Sm		۵,۰۲	۵,۲۳	۲,۸۶	۲,۸۴	۲,۸۱
Eu		۰,۸۲	۰,۸	۰,۸۳	۰,۷۹	۰,۳۵
Gd		۴,۱۲	۴,۴۳	۲,۶۳	۲,۵۳	۲,۸۱
Tb		۰,۶۵	۰,۷۱	۰,۴۲	۰,۴۵	۰,۴۹
Dy		۴,۵۶	۴,۶۴	۳,۰۵	۳,۰۷	۳,۳۴
Er		۲,۹۴	۲,۸۵	۱,۷۹	۲,۰۱	۲,۰۱
Tm		۰,۴۶	۰,۴۶	۰,۲۸	۰,۳۲	۰,۳۴
Yb		۲,۶	۲,۷	۱,۵	۲	۱,۸
Lu		۰,۳۹	۰,۳۵	۰,۲۶	۰,۲	۰,۲۴
Trace Elements		E.01	E.02	E.05	E.07	E.08
( ppm )						
Li		۱۱	۱۲	۹	۱۷	۱۰
Ni		۴	۱۱	۲۵	۳۶	۲۴
Cr		۹	۱۱	۳۲	۱۲	۱۳
V		۲۳	۲۲	۸۶	۲۰.۹	۴۸
Cu		۹	۱۰	۱۶	۲۰	۱۶
Ba		۴۶۷	۴۴۴	۴۲۸	۵۰۸	۱۷۳
Th		۱۵,۱۷	۱۵,۷۶	۹,۰۵	۴,۱۶	۷,۲۵
Nb		۱۶,۳	۱۲,۳	۷,۹	۷,۴	۷,۴
Y		۲۲,۱	۲۳	۱۳,۸	۱۶,۲	۱۸,۴
Hf		۳,۴۸	۳,۳۴	۲,۹۴	۲,۴	۲,۴۵
Ta		۱,۱۵	۱,۰۶	۰,۷۴	۰,۷۴	۰,۷۷
U		۲,۸	۳	۱,۵	۱,۴	۱,۱
Pb		۲۱	۱۷	۱۰	۶	۸
Rb		۱۳۵	۱۳۴	۲۲	۲۶	۴۰
Cs		۱۰,۹	۱۱,۳	۵,۱	۸,۶	۷,۳
Sr		۱۷۲	۱۷۱	۴۱۹	۲۰,۳	۹۳
Sc		۵,۷	۴,۹	۶,۹	۷,۲	۵
Zr		۸۹	۱۱۵	۱۱۶	۱۰.۹	۸۵
مختصات نمونه	X	۷۴۷۲۹۷	۷۴۷۳۹۴	۷۴۶۸۰.۷	۷۴۶۹۳۰	۷۴۷۲۶۶
	Y	۳۶۴۰۰.۳۶	۳۶۴۰۰.۵۸	۳۶۳۹۵۰.۶	۳۶۳۸۶.۲۲	۳۶۳۸۳.۷۲



شکل ۷ الگوهای XRD نمونه‌های رسی.





شکل ۸ نمودار کاهیدگی -افزودگی عناصر اصلی در بنتونیت‌های کانسار اسفزار، نسبت به سنگ میزبان.

گاهی مقدار باریم کمی افزایش دارد ولی در مجموع میانگین آن نسبت به سنگ میزبان کاهش نشان می‌دهد. استرانسیم رفتاری همانند کلسیم دارد و در ساختار مونتوریلونیت کلسیمی می‌تواند جایگزین آن شود و از این رو، غنی‌شدگی آشکاری را نشان می‌دهد. بنتونیت‌ها به دلیل پتانسیل بالای جذب آب و بار منفی سطحی خود و در نتیجه انجام عمل تعویض یونی می‌توانند کاتیون‌های فلزاتی چون مس، نیکل، کروم، وانادیوم و تیتانیوم را جذب کنند. از میان این عناصر، وانادیوم بیشترین غنی‌شدگی، را دارد ولی نیکل، کروم و مس کمتر غنی شده‌اند. دما و PH محیط نیز تأثیر به سزایی تغییرات عناصر دارند. عناصر خاکی نادر در PH پایین و فراوانی همبافت‌های یونی چون  $\text{CO}_3^{2-}$ ،  $\text{F}^-$ ،  $\text{Cl}^-$  و  $\text{PO}_4^{3-}$  و  $\text{SO}_4^{2-}$  می‌توانند تحرک داشته باشند و شرایط جابه جایی برای آنها بوجود می‌آید [۱۷، ۱۸].

عناصر خاکی نادر سبک بویژه La، Ce، Pr و Nd تغییرات بیشتری داشته‌اند و سایر عناصر خاکی نادر تغییرات کمی نشان می‌دهند. به منظور مقایسه رفتار عناصر خاکی نادر در بنتونیت‌ها با توزیع این عناصر در سنگ‌های آتشفشانی، مقادیر بهنجار شده این عناصر نسبت به کندریت بر اساس داده‌های مرجع [۱۹] رسم شد (شکل ۱۲).

عناصر خاکی نادر در بنتونیت‌ها روندی مشابه سنگ میزبان دارند، با این تفاوت که مقدار این عناصر در بنتونیت‌ها تهی‌شدگی بیشتری نسبت به سنگ میزبان نشان می‌دهد. مقدار این تهی‌شدگی در عناصر خاکی نادر سبک اندکی بیشتر از عناصر سنگین است. به منظور بررسی میزان جدایش در عناصر

PH محیط نیز در انتقال  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به صورت محلول نقش اساسی دارد. در PH کمتر از ۴، اکسید آلومینیوم به آسانی محلول می‌شود، در حالی که  $\text{SiO}_2$  از حلالیت کمتری برخوردار است. در این PH اکسید آلومینیوم از محیط خارج می‌شود، اما  $\text{SiO}_2$  با سنگ مادر باقی می‌ماند. در PH بین ۵ تا ۹،  $\text{SiO}_2$  محلول شده و از محیط خارج می‌شود ولی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  نامحلول است و برجای می‌ماند [۱۶]. افزودگی  $\text{SiO}_2$  و کاهیدگی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  در نمونه‌های بنتونیتی بیانگر پایین بودن نسبی PH طی رخداد بنتونیتی شدن در منطقه است.

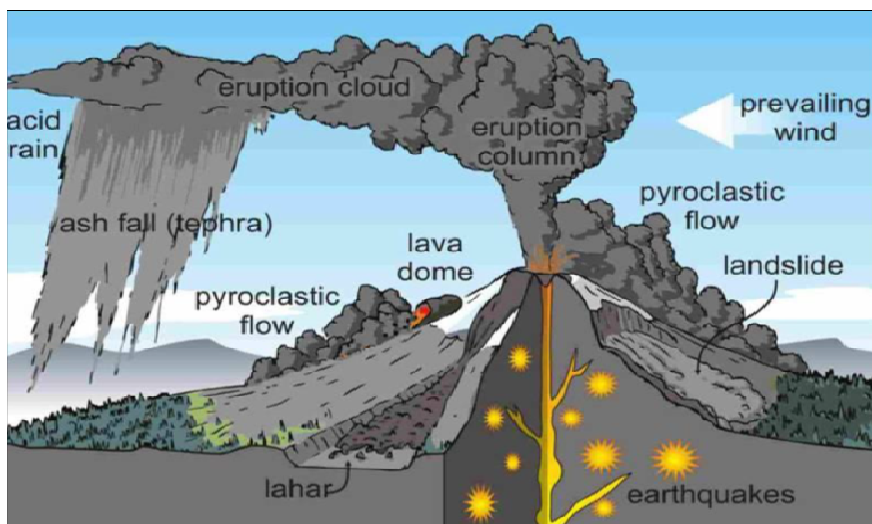
با توجه به بالا بودن دما، تهی‌شدگی پتاسیم، حضور ژپس و لایه‌بندی مشخص و گستردگی آنها در منطقه پیرامون، به نظر می‌رسد که کانی‌سازی بنتونیت از نوع درون‌زایی بوده و در محیط دریاچه‌ای رخ داده است (شکل‌های ۹ و ۱۰). افزایش منیزیم در نمونه‌های بنتونیتی می‌تواند بیانگر آن باشد که کاتیون‌های منیزیم از آب دریاچه شور ناشی شده و در ساختار مونتوریلونیت مصرف شده‌اند.

#### تغییرات عناصر جزئی و خاکی نادر در کانی‌سازی بنتونیت

تغییرات عناصر نادر و خاکی نادر در نمونه‌های بنتونیتی نسبت به سنگ‌های آتشفشانی در شکل ۱۱ مقایسه شده است. عناصر سنگ دوست بزرگ یون از جمله روبیدیم، سزیم و باریم مانند پتاسیم که در دمای بالا تحرک زیادی دارند و اغلب از محیط خارج می‌شوند در اینجا نیز به دلیل بالا بودن دمای محیط، مقدار آنها در بنتونیت پایین است. با توجه به حضور همبافت سولفات در محیط دریاچه‌ای، کانی‌هایی چون ژپس و باریت تشکیل شده‌اند و همراه با کانی‌های رسی وجود دارند از این رو،

متوسط و سنگین (Sm/Yb) است. به نظر می‌رسد که با توجه به پائین بودن مقدار PH و بالا بودن دمای محیط، عناصر خاکی نادر سبک نسبت به عناصر سنگین کاهش بیشتری داشته‌اند و این موضوع به تشدید تفکیک عناصر خاکی نادر در بنتونیت‌ها کمک کرده است.

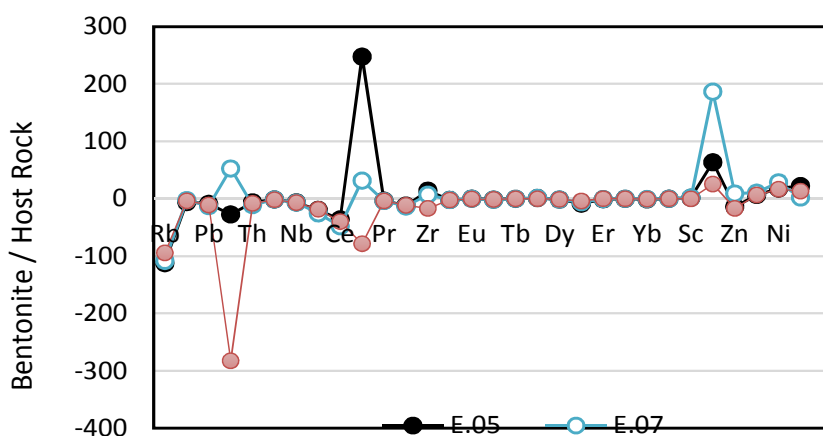
خاکی نادر سبک و سنگین، نسبت‌های La/Sm, Eu/Yb و La/Yb مقایسه شدند. مقادیر محاسبه شده برای این نسبت‌ها در جدول ۳ آمده است. چنانکه دیده می‌شود، مقدار تفکیک بین عناصر خاکی نادر سبک و سنگین (La/Yb)، بیشتر از مقدار تفکیک بین عناصر سبک و متوسط (La/Sm) و نیز



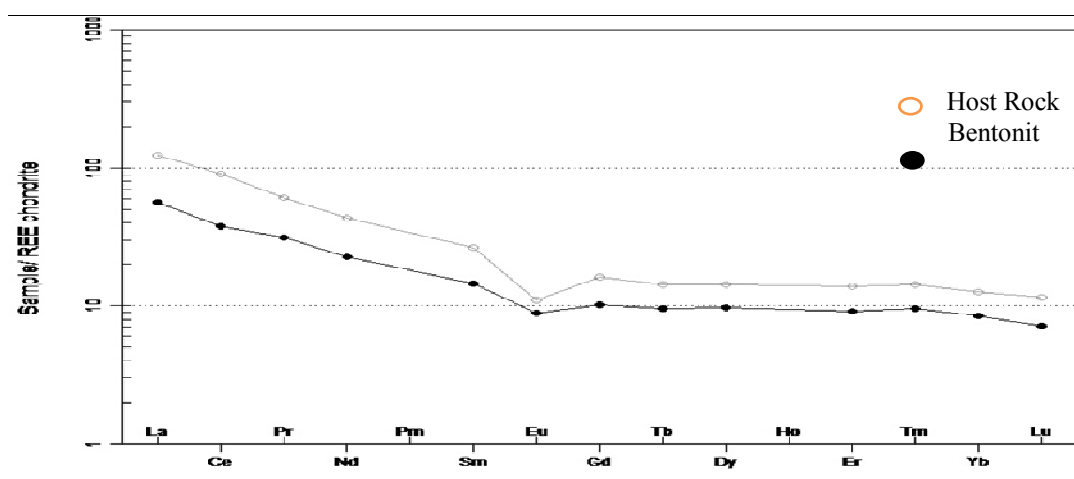
شکل ۹ شمایی از بخش‌های مختلف مخروط، فعالیت انفجاری، مواد خروجی از دهانه و بارش لاپیلی و خاکستر آتشفشانی.



شکل ۱۰ لایه‌بندی ذخیره بنتونیت در شرق اسفزار .



شکل ۱۱ نمودار کاهیدگی -افزودگی عناصر جزئی و خاکی نادر در بنتونیت‌های کانسار اسفزار، نسبت به سنگ میزبان.



شکل ۱۲ نمودار عنکبوتی میانگین عناصر خاکی نادر نمونه‌های بنتونیتی در مقایسه با سنگ میزبان، بهنجار شده به کندریت [۱۹]

جدول ۳ مقایسه نسبت‌های محاسبه شده عناصر خاکی نادر سبک، متوسط و سنگین.

نمونه	$La_N/Yb_N$	$La_N/Sm_N$	$Eu_N/Yb_N$
E.01	۹٫۰۸	۴٫۳۹	۰٫۹۰
E.02	۱۰٫۴۹	۵٫۰۵	۰٫۸۴
E.05	۸٫۵۴	۴٫۱۸	۱٫۵۷
E.07	۴٫۳۸	۲٫۸۸	۱٫۱۲
E.08	۷٫۴۹	۴٫۴۸	۰٫۵۵

پتاسیم در این کانی‌ها جایگاهی ندارد. افزودگی  $SiO_2$  و کاهیدگی  $Al_2O_3$  در نمونه‌های بنتونیتی بیانگر پایین بودن نسبی PH طی رخداد بنتونیتی شدن در منطقه است. عناصر سنگ دوست بزرگ یون از جمله روبیدیم، سزیم و باریم رفتاری مانند پتاسیم دارند و مقدار آنها در بنتونیت پایین است. استرنسیم از آنجا که می‌تواند جایگزین کلسیم شود، غنی-شدگی آشکاری را نشان می‌دهد. بنابراین بخشی از پلاژیوکلازها کلسیم‌دار هستند. ناهنجاری منفی Eu در نمودار عنکبوتی نشان دهنده پایین بودن مقدار کلسیم نسبت به سدیم در نمونه‌هاست، همچنین سدیمی بودن بیشتر پلاژیوکلازها و مونتموریلونیت را تأیید می‌کند. عناصری چون مس، نیکل، کروم، وانادیوم و تیتانیوم به دلیل جذب سطحی مونتموریلونیت افزایش یافته‌اند و از میان این عناصر، وانادیوم بیشترین غنی‌شدگی را دارد.

تغییرات عناصر خاکی نادر در بنتونیت‌ها مشابه سنگ میزبان است، ولی عناصر سبک نسبت به عناصر سنگین تهی-شدگی بیشتری دارند.

از آنجا که مقدار MgO در ماگمای اسیدی و سنگ‌های برآمده از آنها اندک است و از طرفی، مقدار Mg در ترکیب

بر اساس نمودار شکل ۱۲، مقدار Eu ناهنجاری منفی نشان می‌دهد. از آنجا که این عنصر در فلدسپات‌ها جانشین کلسیم می‌شود، ناهنجاری منفی نشان دهنده پایین بودن مقدار کلسیم است؛ یعنی پلاژیوکلازها بیشتر از نوع سدیمی هستند.

#### برداشت

براساس نتایج سنگ‌نگاری و زمین‌شیمیایی عناصر نادر در سنگ‌های میزبان و نمونه‌های بنتونیتی، ترکیب سنگ‌های آتشفشانی، ریوداسیت تا تراکی آندزیت است. کانی‌شناسی به روش XRD ترکیب کانی‌های رسی منطقه را از نوع مونتموریلونیت سدیمی و کلسیمی سدیمی همراه با پلاژیوکلاز، کریستوبالیت، ژپیس و کوارتز نشان می‌دهد. فرایند بنتونیت-زایی با تهی‌شدگی قابل توجه پتاسیم و آلومینیم و تهی‌شدگی جزئی سدیم و کلسیم، همچنین افزودگی قابل توجه سیلیس و منیزیم و افزودگی جزئی آهن، تیتانیوم و گوگرد همراه است. به نظر می‌رسد که پتاسیم در دمای بالا و در اثر واکنش آب دریاچه با مواد اولیه که احتمالاً هم ترکیب با سنگ میزبان بوده‌اند، از محیط خارج شده است. همچنین هنگام دگرسانی سنگ یا خاکستر اولیه، عناصری چون کلسیم و منیزیم آزاد شده از کانی‌های اولیه وارد ساختار بنتونیت شده‌اند، ولی

of Tertiary mineralization within the Lut block, eastern Iran". Journal of Economic Geology, 4(2012)1-27.

[9] Nazari H., Salamati R., "Geological map of sarbisheh 1 : 100,000", G.S.I., 1999.

[10] Renjith M.I., "Micro-textures in plagioclase from the 1994e 1995v eruption, Barren Island Volcano: Evidence of dynamic magma plumbing system in the Andaman subduction zone". Geoscience Frontiers, 5(2014). 116-126.

[11] Perugini D., Poli G., "The mixing of magmas in plutonic and volcanic environments: Analogies and difference. Lithos", 153(2012): 227-261.

[12] Poma S., Quenardelle S., Litvak V., Maisonnave E.B., Koukharsky M., "The Sierra de Macon, plutonic expression of the Ordovician magmatic arc, Salta Province, Argentina", Journal of South American Earth Sciences, 16(2004) 587-697.

[13] Kawabata H., Shuto K., "Magma mixing recorded in intermediate rocks associated with high-Mg andesites from the Setouchi volcanic belt, Japan: implications for Archean TTG formation". Journal of Volcanology and Geothermal Research, 140(2005). 241-271.

[14] Winchester J.A., Floyd P.A., "Geochemical discrimination of different magmas series and their differentiation products using immobile elements". Chem. Geol., 20 (1971) 325-343

[15] Muchangos A. D., "The mobility of rare-earth and other elements in the process of alteration of rhyolitic rocks to bentonite (Lebombo Volcanic Mountainous Chain, Mozambique)", Journal of Geochemical Exploration 88 (2005) 300-303.

[16] Mason B., Moore G. B., "Principles of Geochemistry", Wiley, New York (1982) 344.

[17] Lottermoser B. G., "Rare earth elements and heavy –metal behavior associated with epithermal gold deposit on Lihir Island, Papua New Guinea", Journal of Volcanology and Geothermal Research. 40 (1990) 269-289.

[18] Michard A., Albarede F., "The REE content of some hydrothermal fluids", Chemical Geology 55 (1986) 51-60

[19] Boynton W.V., "Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson P. (ed), Rare earth element geochemistry". Elsevier, pp. (1984) 63-114

نمونه‌های بنتونیتی از سنگ میزبان بیشتر است، به نظر می‌رسد که بیشتر Mg لازم برای ترکیب مونتموریلونیت از آب گرفته شده است.

با توجه به لایه‌بندی مشخص در بنتونیت‌ها، گستردگی لایه‌ها، فراوان بودن مونتموریلونیت، حضور ژپس و نبودن کانی‌هایی چون کائولن و برخی سولفیدها که بیشتر در اثر دگرسانی گرمایی به وجود می‌آیند، به نظر می‌رسد که کانی-سازی بنتونیت در این منطقه از نوع درونزایی بوده و در محیط تالاب رخ داده است.

### مراجع

[1] Hosterman J.W., Patterson S.H., "Bentonite and fuller's earth resources of the United States ". US Geological Survey Professional Paper, 1522,(1992), 45.

[2] Yalcin H., Gumuser G., "Mineralogical and geochemical characteristics of late Cretaceous bentonite deposits of the Kelkit Valley region", northern Turkey, Clay minerals, ۳۵,(2000)807-825.

[3] Christidis G.E. "Geochemical correlation of bentonites from Milos Island, Aegean, Greece ", Clay Minerals, 36 (2001 ).295-306

[4] Zabihi R., Ebrahimi K. Zarrincoub M.H., "Mineralogical, geochemical and industrial use of kaolinite deposit of Sheikhabad (south-west Birjand) ", Iranian journal of crystallography and mineralogy, 1 (1998 ) 112-130

[5] Karimpour M.H., Adabi, M.H., "Mineralogical, geochemical and industrial use of bentonites from ferdows, kashmar and gonabad in comparison with imported active bentonites", Iranian journal of crystallography and mineralogy, 1 (1998 ) 103-112.

[6] Malakmotiee F., Khalili M., "Investigation of elements variations in alteration of andesite-basalt to bentonite in Tashtab mountain, Khur Journal of Economic Geology, 4 (1391 ) 109-121.

[7] Namayandeh A., Modaberi S., Ranjbaran M., "Investigation of mineralogy and geochemical bentonite mine of chahgolestan, Sarayan" Journal of Economic Geological advanced application, 5 (1391 ) 69-79.

[8] Karimpour M.H., Malekzadeh Shafaroudi A., Farmer G.L., Stern C.R., "Petrogenesis of granitoids, U-Pb Zircon geochronology, Sr-Nd isotopic characteristics and important occurrence